

Valenzelektronenzahl in der Elementarzelle) charakteristisch, deren Absolutwert jedoch 0.75 in der Regel nicht übersteigt. Zahl und Lage dieser Maxima können innerhalb eines einfachen Strukturtyps ziemlich variieren<sup>[14]</sup>. In Strukturen mit lokalisierten Mehrzentrenbindungen ((6e5c)-Bindung innerhalb einer  $\text{Al}_5$ -Pyramide in  $\text{BaAl}_4$ ) liegen die maximalen ELF-Werte in den Bereichen der Mehrzentrenbindung bei über 0.8. In Bereichen von Bindungselektronenpaaren sind maximale ELF-Werte um 0.9 zu erwarten; in denen von freien Elektronenpaaren sind sie etwas geringer.

In den Abbildungen 7a–d ist dieser Zusammenhang noch einmal verdeutlicht. In ihnen ist entlang symmetrischer Bindungen die Elektronendichte (gestrichelt) und die ELF (durchgezogen)

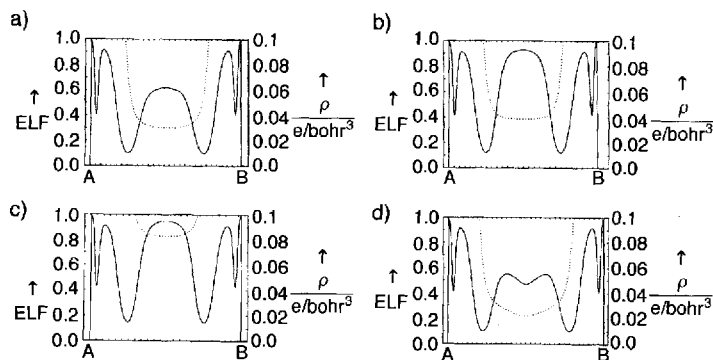


Abb. 7.  $\rho$  (gestrichelt gezeichnet) und ELF (durchgezogen) a) entlang der Al-Al-Bindung im fcc-Aluminium, b) entlang der (2e2c)-Bindung zwischen den apicalen Al-Atomen in  $\text{BaAl}_4$ , c) entlang der Si-Si-Bindung in  $\alpha$ -Si, d) entlang dem Abstand zwischen den basalen Al-Atomen in  $\text{BaAl}_4$ . A und B sind die an der jeweiligen Bindung beteiligten Atome.

gen) eindimensional aufgetragen. Die Schalenstruktur der Rümpfe ist dabei gut zu erkennen. Abbildung 7a zeigt die Al-Al-Bindung im fcc-Aluminium und Abbildung 7b die (2e2c)-Bindung zwischen den apicalen Al-Atomen in  $\text{BaAl}_4$ . Der Elektronendichteunterschied in der Bindungsmitte beträgt nur ca. 20%, aber die ELF zeigt eindrücklich den Unterschied in den chemischen Bindungen zwischen beiden Al-Paaren. Der ELF-Verlauf entlang der (2e2c)-Al-Al-Bindung unterscheidet sich nicht von dem entlang der Si-Si-Bindung in  $\alpha$ -Si (Abb. 7c), die Elektronendichte ist jedoch in der Si-Si-Bindungsmitte mehr als doppelt so groß. Abschließend ist in Abbildung 7d der große Abstand zwischen den basalen Al-Atomen in der  $\text{BaAl}_4$ -Struktur dargestellt. Das Minimum der ELF zwischen den Rümpfen verdeutlicht den nichtbindenden Charakter zwischen diesen Atomen.

Gleichzeitig tritt mit dieser Diskussion das Problem der Interpretation von Bindungslängen in intermetallischen Phasen wieder hervor: In  $\text{BaAl}_4$  ist z.B. der Al-Al-Abstand, der der (6e5c)-Bindung zugeordnet wird, rund 6 pm kürzer als die (2e2c)-Bindung – entgegen der Erwartung, wenn Bindungslängen und Bindungsordnungen miteinander korreliert werden! Ebenso muß man dem Al-Al-Abstand von 293 pm in  $\text{SrAl}_2$  eine Bindungsordnung um Eins zusprechen, obwohl dieser Abstand deutlich größer ist als der Al-Al-Abstand im Metall (286.3 pm) mit einer Bindungsordnung von 0.25. Eine einfache Beziehung zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke<sup>[12]</sup> oder Bindungsordnung<sup>[13]</sup> ist unserer Meinung nach in den hier angesprochenen Verbindungen nicht gegeben. Die ELF dagegen kann für eine Klassifizierung der vielfältigen interatomaren Abstände in intermetallischen Verbindungen eine entscheidende Hilfe sein.

Neue Ansätze für eine mehr quantitative Interpretation von ELF-Ergebnissen gehen von einer topologischen Analyse des skalaren Feldes  $\text{ELF}(x,y,z)$  aus. Die eindeutige Zuordnung von Elektronenzahlen zu den als Lokalisierungsattraktoren bezeichneten ELF-Maxima<sup>[15]</sup> sowie die Möglichkeit, eine Skala des Ionencharakters zu definieren<sup>[16]</sup>, sollen hier genannt werden.

Eingegangen am 19. März 1994 [Z 6778]

- [1] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 789.
- [2] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 409.
- [3] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397.
- [4] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**.
- [5] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 187.
- [6] A. Burkhard, U. Wedig, H. G. von Schnering, A. Savin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 437.
- [7] Eine andere Interpretation für ELF wird von A. Savin et al. in [5] gegeben.
- [8] J. Flad, F.-X. Frascio, B. Michlich, Programm GRAPA, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, **1989**.
- [9] Alle Strukturdaten aus P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2. Aufl., ASM International, OH, USA, **1991**. Berechnung der Elektronendichten und ELF-Werte mit der LMT0-Methode (LMT0 = Linear Muffin Tin Orbital): M. van Schilfgarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, Programm TB-LMTO. Leerkugeln auf der Position  $(0,0,\frac{1}{2})$  in der  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Struktur (in der Mitte der Doppelschicht, Ca auf  $(0,0,0)$ ) und auf der Position  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$  in der Si-Diamantstruktur (Si auf  $(0,0,0)$ ). Die Größe der Muffin-Tin-Kugeln wurde so gewählt, daß der bestmögliche Kompromiß zwischen Raumfüllung und Überlappung erreicht wurde.
- [10] C. Zheng, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 292.
- [11] C. Zheng, R. Hoffmann, R. Nesper, H. G. von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1876.
- [12] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1976**.
- [13] M. O'Keefe in *Modern Aspects in Inorganic Crystal Chemistry (NATO ASI Ser. C)* **1992**, 382, S. 163.
- [14] In fcc-Ca liegen die ELF-Maxima nahe den Oktaederlücken.
- [15] U. Häußermann, S. Wengert, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, Nr. 20.
- [16] B. Silvi, A. Savin, noch unveröffentlicht.

## Eindeutige Wirkungsbereiche in Kristallstrukturen am Beispiel aluminiumhaltiger intermetallischer Phasen\*\*

Ulrich Häußermann, Steffen Wengert und Reinhard Nesper\*

Professor Ewald Wicke zum 80. Geburtstag gewidmet

Kristallchemische Größen wie partielle Volumina<sup>[1]</sup>, Partialladungen<sup>[2]</sup>, Bindungsstärken<sup>[3]</sup> und Koordinationszahlen<sup>[4]</sup> werden schon lange erfolgreich in der Kristallstrukturanalyse verwendet, um Strukturen zu verstehen oder deren Aufbau zu interpretieren. Bis heute hat es immer wieder Versuche gegeben, solche inkrementellen Größen möglichst eindeutig zu definieren. Die Aufteilung des Raums einer Kristallstruktur in Wirkungsbereiche ihrer Bausteine<sup>[5]</sup> ist gerade in diesem Zusam-

\* Prof. Dr. R. Nesper, Dipl.-Chem. U. Häußermann, Dipl.-Chem. S. Wengert  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/632-1149

† [\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

menhang ein nützlicher Ansatz und liefert wichtige Informationen über die obengenannten Größen.

Wirkungsbereiche wurden schon 1927 von Niggli am Beispiel einer Anordnung von Kugeln gleicher Größe eingeführt<sup>[5]</sup>. Der Wirkungsbereich einer Kugel umfaßt nach seiner Definition alle Punkte des Raums, deren Abstände zu dieser Kugel kleiner sind als die zu allen anderen Kugeln. Zur einfachsten Konstruktion des Wirkungsbereichspolyeders werden die mittelsenkrechten Ebenen auf den Verbindungsstrecken zu den Nachbarkugeln errichtet. Falls unterschiedliche Radien der hypothetischen Kugeln, d. h. der Atome oder Ionen, auftreten, können die Verbindungsstrecken nach den Radienverhältnissen geteilt werden. Allerdings liefert dieses Vorgehen in vielen Fällen keine exakt raumfüllenden Wirkungsbereichspolyeder. Besser ist das Konstruktionsverfahren nach Fischer, Koch und Hellner<sup>[6]</sup>. Die von ihnen vorgeschlagene Teilung der Verbindungsstrecken zu den Nachbarkugeln mit dem Potenzebenenverfahren sichert eine lückenlose Aufteilung des Raums und liefert immer ein konvexes Polyeder für jede besetzte Punktlage der Kristallstruktur. Aber auch dieses Verfahren ist noch von der Wahl der Kugelradien, d. h. von der Definition der Atom- oder Ionenradien, abhängig<sup>[7]</sup>.

Eine eindeutige Zerlegung des dreidimensionalen Raums in atomare Fragmente kann nach Bader<sup>[8]</sup> über die Analyse des skalaren Feldes Elektronendichte  $\rho(x,y,z)$  und des Gradienten  $\nabla\rho(x,y,z)$  erreicht werden. Dabei spielen die  $(3,-1)$ -Sattelpunkte<sup>[9]</sup> der Elektronendichte eine wichtige Rolle. Die Gesamtheit aller Trajektorien<sup>[10]</sup>, die an diesen Sattelpunkten enden, bildet Flächen im dreidimensionalen Raum, die atomare Begrenzungsflächen definieren. In Kristallstrukturen ergänzen sich diese Begrenzungsflächen zu geschlossenen Polyedern um die Atomkerne, die den Raum der Elementarzelle lückenlos füllen<sup>[\*]</sup> und deshalb wohl die beste Definition von atomaren Wirkungsbereichen sind. Die Polyederflächen erfüllen zudem die Bedingung eines verschwindenden Dichteflusses, d. h. es gilt  $\nabla\rho(x,y,z)\vec{n}(x,y,z) = 0$  für alle Punkte  $(x,y,z)$  auf diesen Flächen, wobei  $\vec{n}(x,y,z)$  der auf der jeweiligen Fläche senkrecht stehende Einheitsvektor ist.

Die Verwendung des skalaren Feldes Elektronen-Lokalisierungsfunktion ELF<sup>[11]</sup> für diesen Ansatz führt ebenfalls zu einer eindeutigen Zerlegung des dreidimensionalen Raums. Wir wollen die resultierenden Fragmente als Wirkungsbereiche von Elektronen und Atomrümpfen bezeichnen. Beispiele für die Wirkungsbereiche von Valenzelektronen sind die Raumbereiche von Bindungselektronen oder freien Elektronenpaaren. Ihre Zentren entsprechen den lokalen ELF-Maxima ( $(3,-3)$ -Punkte) im Valenzbereich. Auch Kernpositionen entsprechen, bedingt durch die erste Elektronenschale, lokalen Maxima. Weitere Elektronenschalen der Atomrümpfe wurden jedoch nicht aufgetrennt, und damit wird das ELF-Minimum der äußersten vollbesetzten Schale verwendet, um den Wirkungsbereich eines Atomrumpfes festzulegen. Die Summe dieser Wirkungsbereiche füllt die Elementarzelle wieder lückenlos.

Die Begrenzungsflächen der Wirkungsbereichspolyeder können als Integrationsgrenzen für folgende Volumenintegrale verwendet werden:

a) Volumen eines Wirkungsbereichs A:  $V_A = \int_{V_A} dV$

b) Elektronenzahl in einem Wirkungsbereich A:

$$N_A = \int_{V_A} \rho(x,y,z) dV.$$

Das Volumen und die zugeordnete Elektronenzahl sind wichtige Kenngrößen eines Wirkungsbereichs. Zudem kann aus der

[\*] Voraussetzung ist, daß die Kernpositionen als einzige Elektronendichtemaxima entsprechen. Dies ist in der Regel der Fall [8].

Elektronenzahl eines atomaren Wirkungsbereichs die Nettoladung des zugehörigen Atoms berechnet werden<sup>[12]</sup>.

Zwischen dem Volumen eines atomaren Wirkungsbereichs und seiner Elektronenzahl gibt es natürlich einen engen Zusammenhang. Dies wurde schon 1934 von Biltz erkannt<sup>[1]</sup>. Die Analyse seiner empirisch bestimmten Wirkungsbereichsvolumina (Volumeninkremente) in einer Vielzahl von Verbindungen ergab, daß diese sehr stark von der Umgebung, d. h. vom Bindungscharakter der Atome in der Struktur abhängen. Neben solchen lokalen Einflüssen konnte Biltz auch Zusammenhänge zwischen dem Rumpfpotential und dem Volumenbedarf der zugehörigen Valenzelektronen belegen und so Volumeninkremente für im wesentlichen drei Verbindungsklassen festlegen.

Mit der von Bader gegebenen Definition des Wirkungsbereichs eines Atoms können interessante Relationen zwischen chemischer Bindung, Volumen und Elektronenzahl eines Wirkungsbereichs sowie deren Änderung bei einer Verbindungsbildung eindeutig quantifiziert werden. Die Wirkungsbereiche von Elektronen auf der Basis der ELF können zur Analyse der chemischen Bindung verwendet werden. Darüber hinaus enthalten Volumen und Form beider Arten von Wirkungsbereichen wichtige strukturelle Informationen. Am Beispiel der Reihe Al,  $\text{CaAl}_2$ ,  $\text{SrAl}_2$ ,  $\text{BaAl}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  und Si, in der ein Übergang von metallischer zu kovalenter Bindung erfolgt<sup>[13]</sup>, sollen diese eindeutigen Möglichkeiten der Raumteilung vorgestellt werden<sup>[14]</sup>.

Abbildung 1a zeigt oben das Konturliniendiagramm der Elektronendichte für kubisch flächenzentriertes (fcc) Aluminium in der (100)-Ebene. Die  $(3,-1)$ -Sattelpunkte liegen genau in der Mitte zwischen benachbarten Kernen. Die den Wirkungsbereich definierenden Trajektorien beginnen in den lokalen Dichteminima der Oktaederlücken (Kanten der Elementarzelle) und enden an den  $(3,-1)$ -Sattelpunkten. Sie entsprechen in diesem einfachen Fall genau den geometrischen Wirkungsbereichsgrenzen. Im dreidimensionalen Bild entsteht ein Kuboktaeder als konvexes Wirkungsbereichspolyeder. Seine Eckpunkte sind die Oktaeder- und Tetraederlücken dieser Struktur (vgl. Abb. 2a).

In Abbildung 1a unten ist die ELF für die (100)-Ebene dargestellt. Die Maxima dieser Funktion treten zwischen den Rümpfen und natürlich im Bereich der Elektronenschalen auf. Auf jeder Verbindungsgeraden zwischen einer Oktaederlücke und einem Atomkern liegen drei kritische Punkte: Die Oktaederlücke selber ist ein lokales ELF-Minimum, dann folgt ein  $(3,-1)$ -Sattelpunkt und schließlich ein weiteres lokales Minimum auf der Grenze von Rumpf- und Valenzbereich. Von diesem Minimum gehen drei Trajektorien aus. Eine endet am erwähnten  $(3,-1)$ -Sattelpunkt und bildet zusammen mit der von der Oktaederlücke ausgehenden Trajektorie die Grenze zwischen den Wirkungsbereichen der metallischen Bindung in fcc-Aluminium. Die anderen beiden Trajektorien enden an  $(3,-1)$ -Sattelpunkten auf der Kernverbindungsgeraden zweier benachbarter Al-Kerne. Sie bilden quasi einen Viertelkreis und begrenzen zusammen mit symmetrieäquivalenten Trajektorien den Rumpfwirkungsbereich. In Abbildung 2b ist ein Wirkungsbereich der metallischen Bindung dargestellt. Dabei ist zu erkennen, daß die Gesamtheit der Polyeder der elektronischen Wirkungsbereiche auch alle Kanten der atomaren Wirkungsbereiche enthält.

$\alpha$ -Si in der Diamantstruktur ist ebenfalls ein einfaches, aber interessantes Beispiel. Die Konturliniendiagramme von Elektronendichte und ELF (Abb. 1b) wurden für die (110)-Ebene berechnet. Die Wirkungsbereiche der Si-Atome werden durch gekrümmte Trajektorien begrenzt. Das dreidimensionale Bild (Abb. 2d) ist ein sogenanntes Sattelpolyeder. Seine Kanten sind

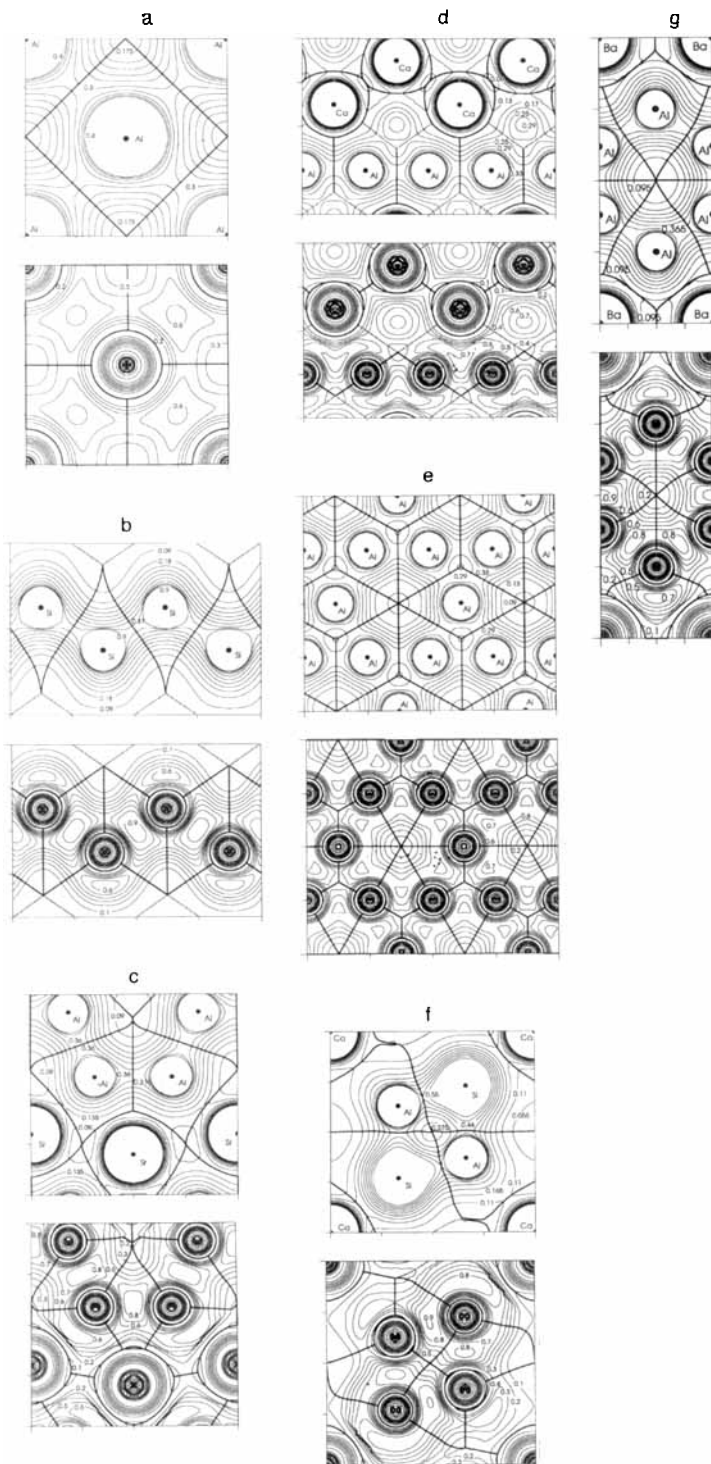


Abb. 1. Elektronendichte  $\rho$  (in Einheiten von  $0.1 \text{ e bohr}^{-3}$ ) jeweils oben und ELF-Werte jeweils unten (der Abstand zwischen benachbarten ELF-Linien beträgt 0.1). Die Wirkungsbereiche definierenden Trajektorien sind als dickere Linien eingetragen. Nach der Angabe der analysierten kristallographischen Ebene folgen jeweils der Konturlinienebereich für die Elektronendichte und der Abstand zwischen benachbarten Konturlinien (in  $\text{e bohr}^{-3}$ ). a) (100)-Ebene in fcc-Al, 0.015–0.040, 0.0025. b) (110)-Ebene in  $\alpha$ -Si, 0–0.09, 0.009. Für  $\rho$  und ELF gemeinsame Trajektorien sind grau wiedergegeben. c) (040)-Ebene in  $\text{SrAl}_2$ , 0–0.045, 0.0045. d) (110)-Ebene in  $\text{CaAl}_2$ , 0.005–0.045, 0.004. e) (111)-Ebene in  $\text{CaAl}_2$ , 0.005–0.045, 0.004. f) (120)-Ebene in  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ , 0–0.055, 0.0055. g) (100)-Ebene in  $\text{BaAl}_4$ , 0.005–0.05, 0.0045. Die Schnittebenen aller Konturliniendiagramme sind in die Abbildungen der Strukturen in Lit. [13] eingezeichnet.

gerade Linien, die einen adamantanartigen Käfig bilden. Die Polyederflächen jedoch sind gekrümmt und entsprechen der  $D^*$ -Minimalfläche<sup>[16]</sup>. Dieses Sattelpolyeder wurde von P. Pearce<sup>[15]</sup> als Diamantsattelpolyeder bezeichnet (Abb. 2f). Das Ergebnis einer einfachen geometrischen Wirkungsbereichskonstruktion ist natürlich ein konvexes Polyeder mit ebenen Flächen. Dessen Kanten sind in Abbildung 2g zu sehen. Die Wirkungsbereiche der Si-Si-Bindungselektronenpaare sind in diesem Fall ausschließlich durch ebene Flächen begrenzt (Abb. 2e). Wie bei fcc-Al enthält dieses Polyeder auch Kanten des atomaren Wirkungsbereichs. In beiden Fällen bilden diese gemeinsamen Kanten das Labyrinthnetz einer periodischen Minimalfläche:  $D^*$ -Fläche bei Si und der  $FF^*_z$ - $FP_2$ -Fläche bei Al<sup>[16]</sup>. Labyrinthnetze beschreiben das Tunnelsystem einer periodischen Minimalfläche<sup>[17]</sup>. Ob die gemeinsamen Trajektorien generell diese Beziehung zu periodischen Minimalflächen haben, muß noch im Detail untersucht werden. In der binären Verbindung  $\text{CaAl}_2$  (Abb. 1d, e und Abb. 2c), die wie  $\alpha$ -Si in der

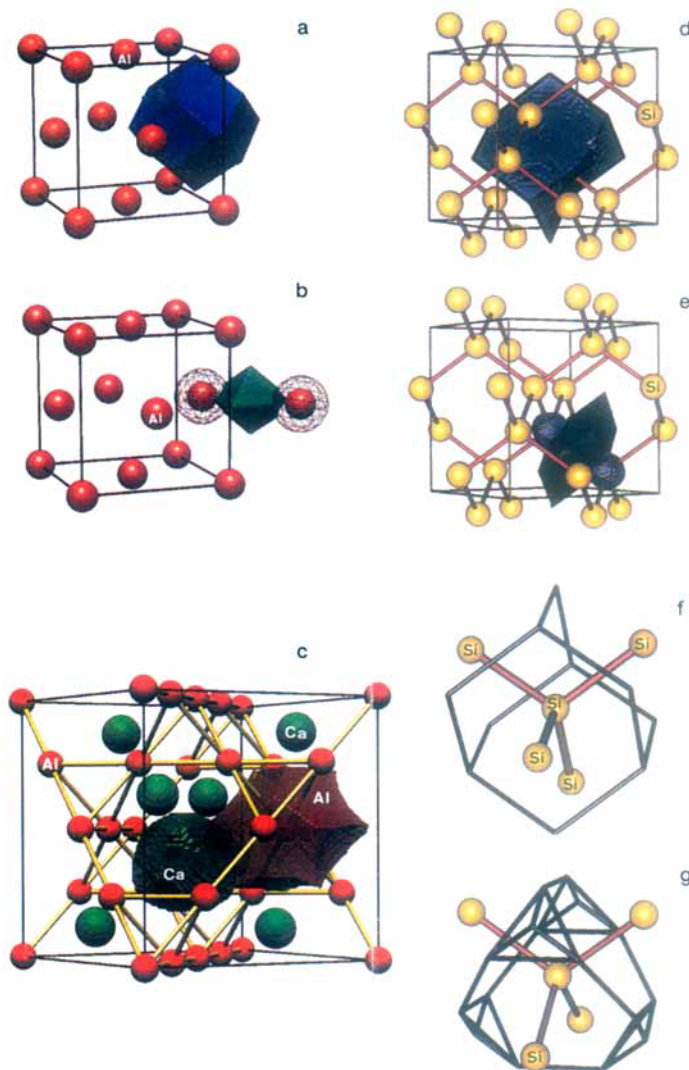


Abb. 2. a) Wirkungsbereich eines Al-Atoms (blau) in fcc-Al [20]. b) Wirkungsbereich der metallischen Bindung (grün) in fcc-Al. Die an diesen Wirkungsbereich angrenzenden Rumpfwirkungsbereiche sind in Liniendarstellung gezeigt. c) Wirkungsbereich eines Ca-Atoms (grün) und eines Al-Atoms (rot) in  $\text{CaAl}_2$ . d) Wirkungsbereich eines Si-Atoms (blau) in  $\alpha$ -Si. e) Wirkungsbereiche der Si-Si-Einfachbindung (schwarzgrün) und zweier Si-Rümpfe (blau). f) und g) Polyederkanten unterschiedlicher Wirkungsbereichspolyeder in  $\alpha$ -Si für das Sattelpolyeder aus der Baderschen Raumteilung (f) und für das geometrisch konstruierte, konvexe Polyeder (g).

Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  kristallisiert, liegen die Ca-Rümpfe auf Knoten des  $D^*$ -Flächen-Labyrinthnetzes<sup>[\*]</sup>, das von diesen speziellen Trajektorien gebildet wird.

In den Abbildungen 1c, g und f sind Konturliniendiagramme der Elektronendichten und ELF-Werte für Ebenen hoher Symmetrie der Verbindungen  $\text{SrAl}_2$ ,  $\text{BaAl}_4$  bzw.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  dargestellt. Die Wirkungsbereiche der Elektronen entsprechen in  $\text{BaAl}_4$  und  $\text{SrAl}_2$  den unterschiedlichen Al-Al-Bindungen. In  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  kommt zu den Wirkungsbereichen der Al-Si-Bindungen noch der des freien Si-Elektronenpaars hinzu. Dieser Wirkungsbereich wird von drei Ca-Rümpfen symmetrisch koordiniert (vgl. auch Abb. 5 in Lit. [13]).

Die Tabellen 1 und 2 fassen die Ergebnisse der Volumenintegrationen zusammen<sup>[18]</sup>. In den Verbindungen  $\text{CaAl}_2$  (Abb. 2a in Lit. [13]) und  $\text{SrAl}_2$  (Abb. 3a in Lit. [13]) ist die Ladungs-

Tabelle 1. Klassifizierung der atomaren Wirkungsbereiche.

Verbindung	Wirkungsbereich	$n$ [a]	$V$ [b]	$V_{\text{elem}}$ [c]	$N_{\text{val}}$ [b]	$q$ [d]
fcc-Al	Al-Atom	4	16.70	16.59	3.01	
	$\Sigma$		66.8 (66.4)		12.0 (12.0)	
CaAl <sub>2</sub>	Ca-Atom	8	16.33	43.63	0.99	1.01
	Al-Atom	16	24.18	16.59	3.50	-0.50
	$\Sigma$		517.5 (519.3)		63.9 (64.0)	
SrAl <sub>2</sub>	Sr-Atom	4	22.51	53.30	1.01	0.99
	Al-Atom	8	27.13	16.59	3.51	-0.51
	$\Sigma$		307.1 (306.3)		32.1 (32.0)	
BaAl <sub>4</sub>	Ba-Atom	2	31.82	62.99	1.33	0.67
	Al <sub>apical</sub> -Atom	4	18.50	16.59	2.57	0.43
	Al <sub>basal</sub> -Atom	4	25.44	16.59	3.75	-0.75
	$\Sigma$		239.4 (239.0)		27.9 (28.0)	
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Ca-Atom	1	15.11	43.63	0.77	1.23
	Al-Atom	2	10.56	16.59	1.46	1.54
	Si-Atom	2	34.87	20.00	6.18	-2.18
	$\Sigma$		106.0 (105.5)		16.1 (16.0)	
$\alpha$ -Si	Si-Atom	8	20.05	20.00	4.03	
	$\Sigma$		160.4 (160.0)		32.2 (32.0)	

[a]  $n$  ist die Häufigkeit eines Wirkungsbereichs in der Elementarzelle. [b]  $V$  ist das Volumen eines Wirkungsbereichs (in  $10^6 \text{ pm}^3$ ) und  $N_{\text{val}}$  die zugeordnete Valenzelektronenzahl. Die Summen der Wirkungsbereichsvolumina und der Elektronenzahlen ( $\Sigma$ -Zeilen) werden mit den Volumina bzw. Gesamtvalenzelektronenzahlen der Elementarzellen (in Klammern) verglichen. Die Abweichungen sind kleiner 1% [18]. [c]  $V_{\text{elem}}$  ist das Atomvolumen (in  $10^6 \text{ pm}^3$ ) aus der Elementstruktur. [d]  $q$  ist die Nettoladung eines Atoms [12].

übertragung vom Erdalkalimetallatom auf das elektronegativere Al-Atom ungefähr gleich groß; Ca bzw. Sr haben eine positive Nettoladung von  $q \approx 1$ . Dies bedeutet, daß die effektive Ladungsübertragung nicht unbedingt einen Rückschluß auf die Elektronenlokalisierung in der Al-Teilstruktur zuläßt, wie es im einfachen Zintl-Klemm-Konzept für Halbleiter zum Ausdruck kommt. In  $\text{SrAl}_2$  treten entsprechend den drei unterschiedlichen Al-Al-Bindungen drei elektronische Wirkungsbereiche auf (Tabelle 2). Den Bindungen im leicht gewellten Sechsringnetz mit einer Länge von 279.9 pm werden dabei Elektronenzahlen größer 2 zugeordnet ( $N_{\text{val}} = 2.13$ ), was auf einen  $\pi$ -Bindungsanteil schließen läßt. Der Wirkungsbereich der langen, schichtverknüpfenden Al-Al-Bindung enthält dagegen nur 1.6 Elektronen. Insgesamt treten relativ hohe Lokalisierungswerte auf (ELF<sub>max</sub> ist in allen drei Wirkungsbereichen größer als 0.88; vgl. Abb. 1c unten). In den elektronischen Wirkungsbereichen von  $\text{CaAl}_2$  dagegen ist die Lokalisierung trotz gleich großer Ladungsübertragung  $\text{M} \rightarrow \text{Al}$  deutlich schwächer (ELF<sub>max</sub> = 0.739; vgl. Abb. 1d und e unten).

[\*] Gegenüber der Lage in  $\alpha$ -Si ist das  $D^*$ -Flächen-Labyrinthnetz in  $\text{CaAl}_2$  um  $\frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$  verschoben.

Tabelle 2. Klassifizierung der elektronischen Wirkungsbereiche.

Verbindung	Wirkungsbereich	$n$	ELF <sub>max</sub> [a]	$V$ [b]	$N_{\text{val}}$ [b]	$N_{\text{val}}/V$ [c]
fcc-Al	Al-Al (286.3 pm)	24	0.620	2.51	0.50	0.20
	Al-Rumpf	4		1.53		
	$\Sigma$			66.5 (66.4)	11.9 (12.0)	
CaAl <sub>2</sub>	Al-Al (284.2 pm)	48	0.739	8.82	1.30	0.15
	Ca-Rumpf	8		8.99		
	Al-Rumpf	16		1.51		
SrAl <sub>2</sub>	$\Sigma$			519.4 (519.3)	62.2 (64.0)	
	Al-Al (278.6 pm)	4	0.889	15.54	2.01	0.13
	Al-Al (279.9 pm)	8	0.885	16.69	2.13	0.13
	Al-Al (293.0 pm)	4	0.884	11.37	1.60	0.14
	Sr-Rumpf	4		13.39		
	Al-Rumpf	8		1.51		
BaAl <sub>4</sub>	$\Sigma$			306.4 (306.3)	31.5 (32.0)	
	Al <sub>l</sub> -Al <sub>l</sub> (278.4 pm)	2	0.928	16.97	2.05	0.12
	Al <sub>l</sub> -Al <sub>l</sub> (272.5 pm)	16	0.854	9.54	1.45	0.15
	Ba-Rumpf	2		20.04		
	Al <sub>apical</sub> -Rumpf	4		1.52		
	Al <sub>basal</sub> -Rumpf	4		1.49		
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$\Sigma$			238.7 (239.0)	27.3 (28.0)	
	freies Si-Elektronenpaar	2	0.858	13.88	1.96	0.14
	Al-Si (248.9 pm)	6	0.911	9.03	1.67	0.19
	Al-Si (257.2 pm)	2	0.842	4.92	1.00	0.20
	Ca-Rumpf	1		9.12		
	Al-Rumpf	2		1.55		
$\alpha$ -Si	Si-Rumpf	2		0.91		
	$\Sigma$			105.8 (105.5)	15.9 (16.0)	
	Si-Si (235.1 pm)	16	0.947	9.61	2.02	0.21
	Si-Rumpf	8		0.91		
$\Sigma$				161.0 (160.0)	32.2 (32.0)	

[a] ELF<sub>max</sub> ist der größte ELF-Wert in einem Wirkungsbereich. [b]  $V$  ist das Volumen eines Wirkungsbereichs (in  $10^6 \text{ pm}^3$ ) und  $N_{\text{val}}$  die zugeordnete Valenzelektronenzahl. Die Summen der Wirkungsbereichs-Elektronenzahlen sind hier stets kleiner als die Gesamtvalenzelektronenzahlen der Elementarzellen. Die Abweichung kann bis zu 3% betragen [18]. [c]  $N_{\text{val}}/V$  ist die mittlere Elektronendichte (in  $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ) in einem Wirkungsbereich.

Unter rein stöchiometrischen Gesichtspunkten würde man in der Reihe  $\text{MAl}_2$ ,  $\text{MAl}_4$  die größere Ladungsübertragung für  $\text{MAl}_4$  erwarten. Dies ist aber nicht der Fall; in  $\text{BaAl}_4$  (Abb. 4a in Lit. [13]) beträgt die positive Nettoladung von Ba nämlich nur 0.67 (Tabelle 1). Die Al-Atome bilden ein Netz quadratischer Pyramiden. In den ternären Varianten dieses Strukturtyps findet man üblicherweise die elektronegativeren Atome auf den apicalen Positionen. Im binären  $\text{BaAl}_4$  hat dagegen das apicale Al-Atom eine positive Nettoladung von 0.43, während das basale deutlich negativ polarisiert ist ( $q = -0.75$ ). Dies steht zwar im Widerspruch zu den aus einer Populationsanalyse berechneten Nettoladungen in Lit. [19] (siehe aber Lit. [12]), die Elektronenzahlen der beiden unterschiedlichen elektronischen Wirkungsbereiche stimmen jedoch ausgezeichnet mit dem Ergebnis der Analyse der chemischen Bindung in Lit. [19] überein: Eine Zweielektronen-Zweizentren(2e2c)-Bindung verknüpft die apicalen Al-Atome (Bindungslänge 278.4 pm), während apicale und basale Al-Atome (Al-Al-Abstand 272.5 pm) über eine 6e5c-Bindung gebunden sind (das entspricht 1.5 Elektronen pro Wirkungsbereich). Die den beiden elektronischen Wirkungsbereichen zugeordneten Elektronenzahlen sind 2.05 bzw. 1.45.

In  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (Abb. 5a in Lit. [13]) ist das Erdalkalimetallatom höher oxidiert als in den binären Aluminiden ( $q = 1.23$ , Tabelle 1). Das Al-Atom ist ebenfalls deutlich positiv polarisiert ( $q = 1.54$ ), obwohl die Elektronegativitätsdifferenz zu Si klein ist. Si erhält die hohe Nettoladung von  $-2.18$ . Der Wirkungsbereich des freien Si-Elektronenpaars enthält fast exakt zwei Elektronen ( $N_{\text{val}} = 1.96$ ) und hat, in Übereinstimmung mit den Gillespie-Nyholm-Regeln, das größte Volumen aller elektronischen



Wirkungsbereiche in dieser Struktur (Tabelle 2). Der kurze Al-Si-Abstand von 248.9 pm innerhalb der gewellten Sechsringschicht entspricht ebenso wie der längere, schichtverknüpfende Abstand keiner 2e2c-Bindung ( $N_{\text{val}} = 1.67$  bzw. 1.00). Insgesamt findet man sechs Elektronen, die auf vier topologische Kontakte verteilt sind.

Die Volumina der Wirkungsbereiche der positiv polarisierten Erdalkalimetallatome sind 2- bis 2.5mal kleiner als die Atomvolumina aus den Elementstrukturen (vgl.  $V$  und  $V_{\text{elem}}$  in Tabelle 1). Dies spiegelt die bekannte Volumenkontraktion bei der Bildung dieser Verbindungen aus den Elementen wider, da die Volumenzunahme der Wirkungsbereiche der negativ polarisierten Komponenten nur zwischen 46% (Al in  $\text{CaAl}_2$ ) und 74% (Si in  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ ) liegt. Interessant wäre festzustellen, wie weit die elektronegative Komponente in intermetallischen Phasen und Zintl-Phasen überhaupt reduziert werden kann und welche Wirkungsbereichsvolumina daraus resultieren. Wichtig scheint uns, daß die gut definierten effektiven Ladungsübertragungen auch in intermetallischen Phasen erheblich sein können. Die Wirkungsbereiche der Erdalkalimetallatome gleichen im wesentlichen polarisierten Kugeln und sind damit der typischen Form von Ionen noch ähnlich.

Eingegangen am 13. April 1994 [Z 6846]

[18] Die Volumenintegrale wurden nur näherungsweise berechnet:

$$\text{Volumen des Wirkungsbereichs A: } V_A \approx \sum_{i \in V_A} \Delta V_i$$

$$\text{zugehörige Elektronenzahl: } N_A \approx \sum_{i \in V_A} \rho_i \Delta V_i$$

Der Index  $i$  steht für einen Rasterpunkt  $(x, y, z)$ , an dem  $\rho$  und ELF berechnet wurden. Üblicherweise ergab die gewählte Rasterpunktdichte ein  $\Delta V_i$  um  $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^3$ . Die Rasterpunkte  $i$  wurden anschließend über einen einfachen Algorithmus den Wirkungsbereichen  $A$  zugeordnet. Falls ein Rasterpunkt auf eine Grenze von Wirkungsbereichen fiel, wurde entsprechend dem Trajektorienverlauf auf diese Wirkungsbereiche aufgeteilt. Die Summe der Wirkungsbereichsvolumina soll das Volumen der Elementarzelle ergeben. Die Abweichungen liegen unter 1% (siehe Tabelle 1 und 2). Zur Berechnung der Elektronenzahl eines atomaren Wirkungsbereichs wurde nur die Valenzelektronendichte herangezogen, da der Anteil der Rumpffunktionen wegen deren starker Änderung in Kernnähe mit dieser einfachen Methode nicht bestimmt werden kann. Die Summe der so erhaltenen Elektronenzahlen ergibt in guter Näherung die Gesamtvalenzelektronenzahl der Elementarzelle (Tabelle 1). Ob sich die Elektronenzahlen der elektronischen Wirkungsbereiche ebenfalls zur Gesamtvalenzelektronenzahl der Elementarzelle addieren, muß noch untersucht werden. Bei den Elementstrukturen von Al und Si scheint dies der Fall zu sein, während bei den anderen Verbindungen deutliche Abweichungen auftreten. Ein Grund ist wohl die starke Abhängigkeit der Erdalkalimetall-Rumpfvolumina von der Größe der Muffin-Tin-Kugeln. Diese Volumina sind daher unter Umständen fehlerbehaftet, wodurch auch die angrenzenden elektronischen Wirkungsbereiche beeinflusst werden.

[19] C. Zheng, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 292.

[20] P. Hofmann, R. Nesper, *Programm COLTURE*, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich, 1993.

[1] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, L. Voss Verlag, Leipzig, 1934.

[2] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.

[3] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1976.

[4] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 25.

[5] P. Niggli, *Z. Kristallogr.* **1927**, *65*, 391; *ibid.* **1928**, *68*, 404.

[6] W. Fischer, E. Koch, E. Hellner, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1971**, 227.

[7] W. Fischer, E. Koch, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1973**, 361.

[8] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990 (in diesem Buch ist eine umfassende Literaturübersicht enthalten); R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620 (dieser aktuelle und schöne Übersichtsartikel stellt in leicht verständlicher Weise die quantenmechanische Definition eines Atoms oder einer funktionellen Gruppe in Molekülen vor; diese Definition ist auch die Grundlage für die Berechnung von Erwartungswerten für solche Subsysteme).

[9] Sattelpunkte gehören zu den kritischen Punkten, an denen  $\nabla \rho(x, y, z) = 0$  ist. Insgesamt können vier Arten von kritischen Punkten auftreten, die mit den Eigenwerten der Matrix der zweiten Ableitung klassifiziert werden. Ein  $(3, -3)$ -Punkt ist ein lokales Maximum. Obwohl strenggenommen an den Orten der Kerne  $\nabla \rho(x, y, z)$  nicht definiert ist, verhalten sich die Kernpositionen topologisch wie  $(3, -3)$ -Punkte.  $(3, +1)$ - und  $(3, -1)$ -Punkte sind Sattelpunkte. Ein  $(3, -1)$ -Punkt tritt dabei häufig zwischen benachbarten Kernen auf, weshalb er auch als bindungskritischer Punkt bezeichnet wird.  $(3, +3)$ -Punkte sind lokale Minima.

[10] Trajektorien sind Linien, die entlang der Gradientenvektoren von einem Raumpunkt zu einem anderen weisen. Sie verlaufen hier orthogonal zu den Linien gleicher Dichte. In Kristallstrukturen beginnen und enden sie an kritischen Punkten. Alle Raumpunkte, außer den kritischen Punkten, können jeweils nur von einer einzigen Trajektorie durchlaufen werden.

[11] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.

[12] Die Nettoladung  $q_A$  eines Atoms  $A$  ist die Differenz zwischen der Kernladung  $Z_A$  und der Elektronenzahl  $N_A$ . Die Bestimmung der Nettoladung über das im Text definierte  $N_A$  hat den Vorteil, daß diese Definition eindeutig ist. Die Berechnung der Nettoladung aus quantenmechanischen Populationsanalysen ist dagegen einerseits von der gewählten Definition für die Größe  $N_A$  und andererseits von der Wahl des Basissatzes abhängig. Diese Faktoren können die erhaltenen Nettoladungen stark beeinflussen.

[13] U. Häußermann, S. Wengert, P. Hofmann, A. Savin, O. Jepsen, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 20. Hier sind alle Strukturen abgebildet und ausführlich diskutiert.

[14] Siehe Fußnote 9 in Lit. [13].

[15] P. Pearce, *Structure in Nature is a Strategy for Design*, MIT Press, Cambridge, MA, USA, 1978, S. 90.

[16] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Phys. B* **1991**, *83*, 407.

[17] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* **1984**, *168*, 221.

## Rastertunnelmikroskopische Untersuchung der Photoreaktion von 10-Diazo-2-hexadecylanthron auf Graphit\*\*

Roland Heinz, Andreas Stabel, Jürgen P. Rabe\*, Gerhard Wegner, Frans C. De Schryver\*, David Corens, Wim Dehaen und Carsten Söling

Diazoanthrone werden seit längerem in Photolacken eingesetzt<sup>[1]</sup>. Struktur und spektroskopische Eigenschaften einiger *p*-Benzochinondiazide, darunter auch 10-Diazoanthron, sind kürzlich diskutiert worden<sup>[2]</sup>. Die Eigenschaften von 10-Diazoanthron in elektronisch angeregten Zuständen sowie die Produkte einer Phototransformation in Lösung wurden eingehend untersucht<sup>[3]</sup>. Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunnelling Microscopy, STM) gelingt es, eine Vielzahl von organischen Molekülen, die als zweidimensionale (2D) Kristallite auf der Basalfläche von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) aufwachsen, in situ an der Fest-flüssig-Grenzfläche abzubilden<sup>[4]</sup>. Bisher wurden nur photochemisch

[\*] Prof. Dr. J. P. Rabe<sup>[+]</sup>, Dipl.-Chem. R. Heinz, Dipl.-Chem. A. Stabel, Prof. Dr. G. Wegner  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Postfach 3148, D-55021 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/379-100  
Prof. Dr. F. C. De Schryver, D. Corens,  
Dr. W. Dehaen, Dr. C. Söling  
KU Leuven, Department of Chemistry  
Celestijnenlaan 200F, B-3001 Heverlee (Belgien)

[+] Neue Adresse: Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz  
Jakob-Welder-Weg 11, D-55099 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/39-3768

[\*\*] Die belgischen Autoren danken dem Ministerium für Wissenschaft für die Unterstützung durch IUAP-16 und IUAP-040. Die deutschen Autoren wurden durch ESPRIT Basic Research Projects 7282 (TOPFIT) und 8523 (PRONA-NO) unterstützt. R. H. und A. S. danken für Kekulé-Stipendien des Fonds der Chemischen Industrie, F. C. De Schryver dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Förderung seines Aufenthaltes in Mainz.